

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-010242  
(43)Date of publication of application : 19.01.1985

(51)Int. Cl. G03C 1/68  
C08F299/06  
G03C 5/00  
G03F 7/00

(21)Application number : 58-117007 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD  
(22)Date of filing : 30.06.1983 (72)Inventor : KOBAYASHI HIROSHI  
NAKAMURA SHOHEI

(54) PHOTODESETTING RESIN COMPOSITION RESISTANT TO ETCHING BY SOLID PARTICLE BLAST

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain sand blast resist subjectable to screen printing and resistant to blast of solid particles by using a photodesetting resin compsn. made of a specified irethane polymer.

CONSTITUTION: A photodesetting resin compsn. is composed essentially of (A) an irethane prepolymer obtained by reacting isocyanate with polyether, polyester, or polyether-polyester block polymer, and then reacting an unsated. compd., (B) a monofunctional ethylenically unsated. compd., (C) a photopolymn. initiator, (D) a thermopolymn. inhibitor, (E) a compsn. composed essentially of an antifoaming agent or a leveling agent. A pattern is printed on a glass substrate by the screen printing method using this compsn., and UV rays are irradiated to harden said pattern. Sand blast treatment is carried out by using the hardened pattern as a mask, and then, chemical treatment is executed to peel off the hardned pattern.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998, 2000 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—10242

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
G 03 C 1/68  
C 08 F 299/06  
G 03 C 5/00  
G 03 F 7/00

識別記号

庁内整理番号  
7267—2H  
8118—4J  
7267—2H  
7124—2H

⑬ 公開 昭和60年(1985)1月19日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 固体粒子による食刻に耐える光硬化性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭58—117007

⑯ 出 願 昭58(1983)6月30日

⑰ 発 明 者 小林紘

富士市鯨島2番地の1旭化成工

業株式会社内

⑱ 発 明 者 中村庄平

富士市鯨島2番地の1旭化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

固体粒子による食刻に耐える光硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A)、下記一般式で表わされるウレタンプレポリマー、

$$X - (U - Y_1)_{m_1} (U - Y_2)_{m_2} U - X$$

(式中、 $Y_1, Y_2$ はポリエーテル、ポリエステルまたはポリエーテル-ポリエステルブロックコポリマーであつて、 $Y_1, Y_2$ は同一または異つてもよい。 $U$ はウレタン残基、 $X$ は少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する残基、 $m_1, m_2$ は  $1 \geq m_1 \geq 0, 1 \geq m_2 \geq 0$  かつ  $m_1 + m_2 \geq 1$  を示す。)

(B)、単官能エチレン性不飽和化合物、

(C)、光重合開始剤、

(D)、熱重合禁止剤、

(E)、消泡剤および/またはレベリング剤、

を主成分としてなるスクリーン印刷可能で固体粒子による食刻に耐える光硬化性樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は、スクリーン印刷が可能で、固体粒子の吹きつけに耐えることのできる光硬化性樹脂組成物に関する。

従来、ガラス、陶磁器等の表面に固体粒子を吹きつけて食刻を行う場合、熱可塑性樹脂を溶媒に溶解し、それをスクリーン印刷によつてガラス、陶磁器等の表面にパターン印刷したのち、溶媒を乾燥によつて除去し、サンドブラストレジスト材を形成していた。

この溶液型樹脂を用いると、溶媒を加熱により蒸発させる必要があり、加熱に際して被食刻材まで加熱するのでエネルギーに無駄があること、溶媒の廃棄設備が必要であること、溶媒の種類によつては環境汚染をもたらすこと、さらにはスクリーン印刷時に溶媒の自然蒸発による溶液樹脂の粘度変化が起り、均一な印刷ができなくなる等の問題点があつた。

本発明者らは、前記問題点を鋭意検討した結果、ウレタンプレポリマーからなる光硬化性樹脂組成

物を用いれば、上記問題点がなく、かつ固体粒子による食刻に耐えることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、

(A)、一般式、 $X - (U - Y_1)_{m_1} - (U - Y_2)_{m_2} - U - X$

(式中、 $Y_1, Y_2$  はポリエーテル、ポリエステルまたはポリエーテル-ポリエステルブロックコポリマーであつて、 $Y_1, Y_2$  は同一または異なつてもよい。 $U$  はウレタン残基、 $X$  は少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する残基、 $m_1, m_2$  は  $1 \leq m_1 \leq 0, 1 \leq m_2 \leq 0$  かつ  $m_1 + m_2 \geq 1$  を示す。) で表わされるウレタンプレポリマー、

(B)、単官能エチレン性不飽和化合物、

(C)、光重合開始剤、

(D)、熱重合禁止剤、

(E)、消泡剤および/またはレベリング剤、

を主成分としてなるスクリーン印刷可能で固体粒子による食刻に耐える光硬化性樹脂組成物である。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、硬化後の硬度がショアA硬度が90以下であるにもかゝらず

空気硬化性(空気に接触しても硬化すること。)であり、固体粒子による食刻に耐えること、且ほとんど樹脂成分からなるものであるがスクリーン印刷が可能であることの特徴を有する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いるウレタンポリマーとしては、一般式、 $X - (U - Y_1)_{m_1} - (U - Y_2)_{m_2} - U - X$  (式中、 $Y_1, Y_2$  はポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテル-ポリエステルブロックコポリマーであり、 $Y_1, Y_2$  は同一または異なつてもよい。 $U$  はウレタン残基、 $X$  は少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する残基、 $m_1, m_2$  は  $1 \leq m_1 \leq 0, 1 \leq m_2 \leq 0$ 、かつ  $m_1 + m_2 \geq 1$  を示す。) で表わされるウレタンプレポリマーであり、これらの単独または2種以上の混合物として用いられる。式中の  $Y_1, Y_2$  の代表的例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル、エチレングリコールまたはプロピレングリコールと2価の脂肪酸(例えばアジピン酸)等とからなるポリエステル、上記ポリエーテルとポリエステルとか

らなるポリエーテル-ポリエステルブロックコポリマー、また、 $U$  の代表的例としては、2・6トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等のイソシアナート化合物よりなるウレタン残基。さらに  $X$  の代表的例としては、2ヒドロキシエチルアクリレート(メタ)、2ヒドロキシプロピルアクリレート(メタ)、ポリエチレングリコールモノアクリレート(メタ)、ポリプロピレンモノアクリレート(メタ)等の同一分子内に1個の水酸基と少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する不飽和化合物、 $N, N$ -ジメタノールアクリルアミド、 $N, N$ -ジ(4-ヒドロキシブチル)アクリルアミド、 $N$ -(2-ヒドロキシエチル)- $N$ -(2-ヒドロキシプロピル)アクリルアミド、 $N, N$ -ジメタノールメタクリルアミド、 $N, N$ -ジ(4-ヒドロキシブチル)メタクリルアミド、 $N$ -(2-ヒドロキシエチル)- $N$ -(2-ヒドロキシプロピル)メタクリルアミド等の同一分子内に2個の水酸基と少なくとも1個のエチレン性不

飽和基を有する化合物とポリエチレンあるいはポリプロピレングリコールの両末端をイソシアナート化した中間生成物とを反応させた後、未反応の水酸基に二塩基酸無水物を付加することによつて得られるウレタンアクリレート、あるいはポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールの両末端をイソシアナートした中間生成物に水酸基とエポキシ基を有する化合物を反応させたあとで、カルボキシル基を有する末端エチレン性モノマー(例、アクリル酸)を反応させた後、更に二塩基酸無水物を付加させることによつて得られるウレタンアクリレートが挙げられる。これらの特徴は感光性樹脂組成物の未硬化、硬化を問わずアルカリ水溶液で剥離しやすくなることである。使用される二塩基酸無水物の例としては無水フタル酸、無水クロレンジン酸、無水マレイン酸、1,3-プロパンジカルボン酸無水物、1,4-ブタンジカルボン酸無水物、1,5-ペンタンジカルボン酸無水物が挙げられる。一分子中に1個の水酸基とエポキシ基を有する化合物の例としてはグリシドール

(エピオールOH)<sup>®</sup>(日本油脂)が挙げられる。

このウレタンプレポリマーは、上記のポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテル-ポリエステルブロックコポリマーと上記イソシアナート化合物とを適当な触媒(例えば、ジブチルチンシラウレート)の存在下に、温度60~80℃で反応させてイソシアナート基を残し、ついで、上記不飽和化合物と反応させる方法により得ることができる。この際、ポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテル-ポリエステルブロックコポリマーとして、分子量1,000~5,000のものがサンドブラストレジスト性が向上するので好ましい。また、水酸基数とイソシアナート基数との比を1/1.01~1/1.2とすることが好ましい。さらに、同一分子内に一個の水酸基と少なくとも一個のエチレン性不飽和基を有する化合物の水酸基当量は、末端イソシアナート基に対する比を1.2~2.0とすることがイソシアナート基をすべて水酸基で反応させること及びプレポリマーの粘度を下げて反応や取り出しを容易にすることから適当である。

その使用量は、ウレタンプレポリマーと単官能エチレン性不飽和化合物との組成比が20/80~80/20(重量比)の範囲で実施される。その使用量が20重量%以下であれば硬化膜が脆くなり、硬化膜強度の低下をきたし、また、80重量%以上では粘度が高くなつてスクリーン印刷が困難となる。また、現像性と耐薬品性を維持するために単官能エチレン性不飽和化合物に代えて、10重量%以下の多官能エチレン性不飽和化合物を用いることもできる。

本発明に用いられる光重合開始剤としては、1-クロルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-1-ブチルアントラキノン、ベンゾジメチルケタール、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、チオキサントン、1-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン系等が挙げられる。これらは、単独または混合系でも使用することができる。その使用量は、プレポリマーと単官能エチレン性不飽和化合物との合計量に対し

本発明に用いられる単官能エチレン性不飽和化合物としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレンメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレンアクリレート、フタル酸無水物と2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物の如く同一分子内にカルボン酸及びエチレン性不飽和基を有するもの、2-メチル-3-スルホプロピルアクリルアミド、モノ(メタクリロキシエチル)フオスフェート等が挙げられる。これらのうち、アルカリ水溶液で剥離できるという点から、フタル酸無水物と2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物、2-メチル-3-スルホプロピルアクリルアミド、モノ(メタクリロキシエチル)フオスフェートが好ましい。これらの単官能エチレン性不飽和化合物は、単独または混合系でも使用が可能である。

して0.2~10重量%である。使用量が0.2重量%以下であると感度の低下をきたし空気存在下での硬化が悪くなり、10重量%以上では性能の低下をきたし、経済的ではない。

本発明に用いられる消泡剤としては、シリコン系、ビニル系重合体系、シリコン-ビニル系重合体、鉱物系ノニオン界面活性剤系が挙げられ、シリコン系としては、例えばKp-330<sup>®</sup>、Kp-331<sup>®</sup>、K9-607<sup>®</sup>(信越化学工業製)、AK-60,000<sup>®</sup>(ワッカー社製)、ビスカシル-60,000(O.E社製)、ビニル系重合体系としては、例えばダイスパロン1970<sup>®</sup>、ダイスパロン1950<sup>®</sup>、ダイスパロンOX-70<sup>®</sup>、ダイスパロンOX-880<sup>®</sup>、ダイスパロンOX-88M<sup>®</sup>(楠本化成製)、シリコン-ビニル系重合体系としては、例えばダイスパロン1930<sup>®</sup>、ダイスパロン1931<sup>®</sup>、ダイスパロン1933<sup>®</sup>(楠本化成製)、鉱物系ノニオン界面活性剤系としては、例えばSN-DEFOAMER-113<sup>®</sup>、SN-DEFOAMER-149<sup>®</sup>、SN-DEFOAMER-157<sup>®</sup>、SN-DEFOAMER-247<sup>®</sup>(San Nopco社製)がある。そ

の使用量は樹脂成分に対して0.2~5重量%、好ましくは0.5~2重量%である。

本発明に用いられるレベリング剤としては、デイスパロン1710<sup>®</sup>、デイスパロン1750<sup>®</sup>、デイスパロン1760<sup>®</sup>等〔楠本化成物製〕の油性シリコン系のものが挙げられる。その使用量は、樹脂成分に対して0.2~5重量%、好ましくは0.5~2重量%である。

なお、上記消泡剤、レベリング剤において、その種類により消泡、レベリングの両性能を合せ持ったものもあるので、必ずしも消泡剤、レベリング剤の両方を使用する必要のない場合がある。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、ウレタンプレポリマー、単官能エチレン性不飽和化合物、光重合開始剤、熱重合禁止剤、消泡剤および/またはレベリング剤を混合溶解する方法により得ることができる。この際、必要に応じて固形分（例えば着色顔料および/または体相顔料）、粘度調節剤、チキソ剤を含有させることができる。固形分を添加させる場合は、攪拌機で攪拌するか、添加量が

多い場合または分散が困難な場合には三本ロール等を使用して製造する。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、粘度（25℃）50~1,000ポイズであり、通常印刷の仕上がりを見別するためグリーン、ブルー、オレンジ等で着色する。スクリーン印刷性を得るためにチキソ性を有することが好ましい。

本発明の光硬化性樹脂組成物の硬化膜は耐サンドブラスト性に加えて耐酸性薬品性を示し、各種の基材への密着性が良好なので、サンドブラスト処理後製品処理をして製品を製造する場合には好適である。例えば、ガラスの食刻（デイスプレー用ガラス面の処理）、金属の食刻（プリント基板の製造）が挙げられる。

#### 参考例1

##### （プレポリマーの合成）

エチレンオキシド・プロピレンオキシド共重合体（エチレンオキシド含量35重量%）のブロック共重合体ジオール（分子量2,000）100部とポリエチレンアジベートジオール（分子量2,000）

100部とトリレンジイソシアナート26部と0.5部のジブチルチンジラウレートとを混合溶解し、70℃で2時間反応させて両末端にイソシアナート基を残し、これに15部の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと0.025部の2,6-ジ-1-ブチルパークレゾールを加え、更に70℃で2時間反応させて不飽和ポリウレタンを得た。

#### 実施例1

##### (1) 光硬化性樹脂組成物の調製

下記に示す原料及び量を用いて組成物を調製した。この組成物の粘度（D型粘度計、25℃）は700ポイズであつた。

プレポリマー（参考例1で合成したもの）	100部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	50部
フタル酸モノ-（2ヒドロキシエチルメタクリレート）エステル	50部
2,2-ジメチルプロピルエニルアセトフェノン	4.0部
シリコン〔KP324 <sup>®</sup> 信越化学工業物〕	0.4部
フタロシアニングリーン	0.3部

##### (2) 食刻品の製造

(1)で調製した組成物をガラス面に100μmの厚み

にステンレススチール製のスクリーン印刷版（200メッシュ）を用いてパターン印刷し、120W/cm×3灯式のメタルハライド高圧水銀灯の露光機でコンベア速度4m/分で硬化させた。このマスクを通して3kg/cm<sup>2</sup>の空気圧で200メッシュのアランダムを30秒吹きつけた後、5重量%の苛性ソーダ水溶液に室温で浸漬振動させて剥離することができた。ガラス板上には300μmの解像力を有する繊細な図柄の彫刻模様を得ることができた。

#### 実施例2

##### (3) 光硬化性樹脂組成物の調製

フタル酸モノ-（2ヒドロキシエチルメタクリレート）エステル50部に代えて、モノメタクリロキシエチルフオスフェート50部を用いた以外は実施例1と同様にして組成物の調製を行った。製造された組成物の粘度（D型粘度計、25℃）は、500ポイズであつた。

##### (4) 食刻品の製造

(3)で調製した組成物をガラス面に100μmの厚みにステンレススチール製のスクリーン印刷版

(200メッシュ)を用いてパターン印刷し、  
120W/cm<sup>2</sup>×3灯式のメタルハライド高圧水銀灯の露  
光機で、コンベア速度4m/分で硬化させた。この  
マスクを通して3kg/cm<sup>2</sup>の空気圧で200メッシュ  
のアランダムを30秒吹きつけた後、5重量%の  
苛性ソーダ水溶液で室温で浸漬振動させて剥離す  
ることができた。ガラス板上には、300μmの解  
像力を有する繊細な図柄の彫刻模様を得ることが  
できた。

## 実施例3

## (5) 光硬化性樹脂組成物の調製

下記原料及び量を用いて、光硬化性樹脂組成物  
を調製した。

プレポリマー(参考例1で合成したもの)	100部
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	50部
ラウリルメタクリレート	10部
2-メチル-3-スルフォプロピルアクリルアミド	30部
2-エチルアントラキノン	1部
2,2'-ジメトキシフェニルアセトフェノン	5.0部
シリコンKP-324 <sup>®</sup> (信越化学工業)	0.4部

エチレンアジペートジオール(分子量2000)  
100部とトリレンジイソシアナート26部と  
0.5部のジブチルチンジラウレートとを混合溶解  
し、70℃で2時間反応させて、両末端にイソシ  
アナート基を残し、これにエポキシエステル(グ  
リセリンモノメタクリレート/グリコール酸-グ  
リシジルメタクリレート付加物=7/3モル比)24g  
と3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトル  
エン0.05gを加え、更にジブチルチンジラウレ  
ート0.02を加え、70℃で2時間反応させる。これ  
に無水コハク酸15gを加え、更に3時間反応さ  
せて不飽和ポリウレタンを得た。

## 実施例4

## (7) 光硬化性樹脂組成物の調製

下記原料及び量により光硬化性樹脂組成物を調  
製した。この組成物の粘度(B型粘度計、25℃)  
は、200ポイズであつた。

プレポリマー(参考例2で合成したもの)	100部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	50部
エチレンジグリコールジメタクリレート	10部

## フタロシアニングリーン

0.7部

この組成物の粘度(B型粘度計、25℃)は、

400ポイズであつた。

## (6) 食刻品の製造

(5)で調製した組成物をガラス面に100μmの厚  
みにステンレススチール製のスクリーン印刷版  
(200メッシュ)を用いてパターン印刷し、  
120W/cm<sup>2</sup>×3灯式のメタルハライド高圧水銀灯の  
露光機でコンベア速度4m/分で硬化させた。この  
マスクを通して3kg/cm<sup>2</sup>の空気圧で200メッシュ  
のアランダムを30秒吹きつけた後、5重量%の  
苛性ソーダ水溶液に室温で浸漬振動させて剥離す  
ることができた。ガラス板上に300μmの解像力  
を有する繊細な図柄の彫刻模様を得ることができ  
た。

## 参考例2

## (プレポリマーの合成)

エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合  
体(エチレンオキシド含量35重量%)のプロツ  
ク共重合体ジオール(分子量2000)100部とポリ

2,2'-ジメトキシフェニルアセトフェノン	40部
デイスパロン <sup>®</sup> 1970 <sup>®</sup> (楠本化成)	2部
フタロシアニングリーン	0.3部

## (8) 食刻品の製造

(7)で調製した組成物をガラス面に100μmの厚  
みにステンレススチール製のスクリーン印刷版  
(200メッシュ)を用いてパターン印刷し、  
120W/cm<sup>2</sup>×3灯式のメタルハライド高圧水銀灯で  
コンベア速度6m/分で硬化させた。このマスクを  
通して3kg/cm<sup>2</sup>の空気圧で200メッシュのアラ  
ンダムを30秒吹きつけた後アセトンで剥離した。  
ガラス板上には、300μmの解像力を有する繊  
細な図柄の彫刻模様を得ることができた。

## 比較例

市販されているASAシート<sup>®</sup>(旭化成工業物製、  
商品名)をガラス面に貼りつけたのち、カバーフ  
ィルムを取り除いてサンドブラストを吹きつけ、  
その後、ASAシートを剥ぎ取つた。

ガラス板上には500μmの解像力を有する彫刻  
模様が得られた。